

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Valerie DE LA POTERIE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: KERATIN FIBRE MAKEUP COMPOSITION COMBINING HIGH SOLIDS CONTENT WITH
SPECIFIC ADHESION PROFILE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☒ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
60/417,589 October 11, 2002

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| France | 02 11093 | September 6, 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

| | | | |
|---|----------------------|--|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0211093 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 06 SEP. 2002 PAR L'INPI | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) SP 21959 FG OA 02261 | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES PRESENTANT UN EXTRAIT SEC EN SOLIDES ELEVE COMBINE A UN PROFIL ADHESIF PARTICULIER | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit » | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | L'OREAL | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Société anonyme | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 14, rue Royale | |
| | Code postal et ville | 75008 PARIS | |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | Francaise | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

| | | | |
|---|----------------------|--|-------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0211093 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) SP 21959 FG OA 02261 | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____ | | | |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES PRESENTANT UN EXTRAIT SEC EN SOLIDES ELEVE COMBINE A UN PROFIL ADHESIF PARTICULIER | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | L'OREAL | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Société anonyme | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 14, rue Royale | |
| | Code postal et ville | 75008 | PARIS |
| Pays | | FRANCE | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

| | | |
|---|----------------------|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0211093 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI |
| Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i> | | SP 21959 FG OA 02261 |
| 6 MANDATAIRE | | |
| Nom | | POULIN |
| Prénom | | Gérard |
| Cabinet ou Société | | BREVALEX |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | |
| Adresse | Rue | 3, rue du Docteur Lancereaux |
| | Code postal et ville | 75008 PARIS |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | | 01 53 83 94 00 |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | | 01 45 63 83 33 |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | | brevets.patents@brevaalex.com |
| 7 INVENTEUR (S) | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | |
| Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input type="checkbox"/> Établissement immédiat <input checked="" type="checkbox"/> Établissement différé |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>): |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) G. POULIN CPI 990200 | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEUX |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

| | | |
|---|----------------------|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0211093 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI |
| Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i> | | SP 21959 FG OA 02261 |
| 6 MANDATAIRE | | |
| Nom | | POULIN |
| Prénom | | Gérard |
| Cabinet ou Société | | BREVALEX |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | |
| Adresse | Rue | 3, rue du Docteur Lancereaux |
| | Code postal et ville | 75008 PARIS |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | | 01 53 83 94 00 |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | | 01 45 63 83 33 |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | | brevets.patents@brevaalex.com |
| 7 INVENTEUR (S) | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> |
| Paiement échelonné de la redevance | | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i> |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) G. POULIN CPI990200 | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEUX |

COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES
PRESENTANT UN EXTRAIT SEC EN SOLIDES ELEVE COMBINE A UN
PROFIL ADHESIF PARTICULIER

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à une composition de maquillage des fibres kératiniques, notamment des cils et des sourcils, présentant un
10 extrait sec en solides élevé combiné à un profil adhésif particulier afin d'améliorer l'effet volumateur de ladite composition.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

15

Les compositions de maquillage des fibres kératiniques et en particulier des cils peuvent se présenter sous différentes formes, par exemple sous la forme d'émulsions diphasiques huile dans eau (H/E) ou
20 eau dans huile (E/H) ou d'émulsions multiphasiques à plus de deux phases, par exemple E/H/E ou de dispersions aqueuses ou anhydres. Ces compositions sont caractérisées par leur extrait sec en solides, qui résulte en partie d'une phase grasse dispersée
25 constituée d'une ou plusieurs cires afin d'apporter de la matière sur les fibres kératiniques et donc un résultat maquillage plus ou moins volumateur.

Il est connu de l'art antérieur que plus
30 l'extrait sec en solides dans une composition augmente, plus le dépôt de matière sur les fibres kératiniques, et notamment les cils, est important et donc plus le

COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES
PRESENTANT UN EXTRAIT SEC EN SOLIDES ELEVE COMBINE A UN
PROFIL ADHESIF PARTICULIER

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à une composition de maquillage des fibres kératiniques, notamment des cils et des sourcils, présentant un
10 extrait sec en solides élevé combiné à un profil adhésif particulier afin d'améliorer l'effet volumateur de ladite composition.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

15

Les compositions de maquillage des fibres kératiniques et en particulier des cils peuvent se présenter sous différentes formes, par exemple sous la forme d'émulsions diphasiques huile dans eau (H/E) ou
20 eau dans huile (E/H) ou d'émulsions multiphasiques à plus de deux phases, par exemple E/H/E ou de dispersions aqueuses ou anhydres. Ces compositions sont caractérisées par leur extrait sec en solides, qui résulte en partie d'une phase grasse dispersée
25 constituée d'une ou plusieurs cires afin d'apporter de la matière sur les fibres kératiniques et donc un résultat maquillage plus ou moins volumateur.

Il est connu de l'art antérieur que plus
30 l'extrait sec en solides dans une composition augmente, plus le dépôt de matière sur les fibres kératiniques, et notamment les cils, est important et donc plus le

résultat obtenu est volumateur. Néanmoins, l'augmentation de l'extrait sec en solides, c'est-à-dire le plus souvent la quantité de cires, dans une composition (émulsion ou dispersion) entraîne une augmentation de la consistance du produit obtenu et donc une application sur les fibres délicate et difficile car la composition est épaisse, visqueuse, se déposant difficilement et, de façon hétérogène et par paquets.

10

L'augmentation de l'extrait sec en solides est donc limitée par l'augmentation de la consistance et ne dépasse généralement pas 45% du poids total de la composition. Cette limitation sur l'extrait sec en solides est souvent liée à l'impossibilité d'augmenter le taux en cires dans la phase grasse qui ne dépasse pas 25% pour des raisons de faisabilité; et entre 20% et 25% de cire les compositions sont souvent très épaisses, compactes, difficiles à appliquer et présentent des propriétés cosmétiques non satisfaisantes.

20

Un autre moyen d'augmenter l'extrait sec en solides est d'incorporer des particules solides comme des charges ou des pigments mais l'augmentation de consistance limite également le pourcentage maximum en solides, de plus l'utilisation de particules solides en quantité importante ne favorise pas le dépôt homogène et lisse en raison non seulement de la consistance mais aussi de la taille des particules introduites qui donne un aspect granuleux et non lisse du dépôt.

30

résultat obtenu est volumateur. Néanmoins, l'augmentation de l'extrait sec en solides, c'est-à-dire le plus souvent la quantité de cires, dans une composition (émulsion ou dispersion) entraîne une
5 augmentation de la consistance du produit obtenu et donc une application sur les fibres délicate et difficile car la composition est épaisse, visqueuse, se déposant difficilement et, de façon hétérogène et par paquets.

10

L'augmentation de l'extrait sec en solides est donc limitée par l'augmentation de la consistance et ne dépasse généralement pas 45% du poids total de la composition. Cette limitation sur l'extrait sec en
15 solides est souvent liée à l'impossibilité d'augmenter le taux en cires dans la phase grasse qui ne dépasse pas 25% pour des raisons de faisabilité; et entre 20% et 25% de cire les compositions sont souvent très épaisses, compactes, difficiles à appliquer et
20 présentent des propriétés cosmétiques non satisfaisantes.

Un autre moyen d'augmenter l'extrait sec en solides est d'incorporer des particules solides comme
25 des charges ou des pigments mais l'augmentation de consistance limite également le pourcentage maximum en solides, de plus l'utilisation de particules solides en quantité importante ne favorise pas le dépôt homogène et lisse en raison non seulement de la consistance mais
30 aussi de la taille des particules introduites qui donne un aspect granuleux et non lisse du dépôt.

Un autre moyen pour améliorer l'effet volumateur est d'augmenter l'adhésivité de la composition sur les fibres pour favoriser l'accroche
5 lors de son application sur les fibres kératiniques. Pour cela, il est utilisé des additifs dits collants (« tackifiants ») mais qui ne peuvent être incorporés à fort taux pour des raisons de faisabilité (rendent compacts la composition) et de cosméticité (trop
10 collants à l'application) limitant encore l'augmentation de l'extrait sec en solides et donc l'effet volumateur.

C'est généralement le cas des mascaras dits
15 volumateurs ou épaississants ou chargeants qui sont difficiles à appliquer et présente un résultat maquillage hétérogène.

Il n'est donc pas possible avec les moyens
20 connus aujourd'hui d'obtenir une composition de maquillage des yeux alliant un fort extrait sec en solides et un pouvoir adhésif satisfaisant pour des raisons de faisabilité et de qualités cosmétiques.

Il existe donc un besoin pour une
25 composition cosmétique de maquillage des fibres kératiniques, qui présente un bon effet de charge, tout en présentant d'excellentes propriétés d'application sur les fibres kératiniques, notamment les cils.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

30 Le but de l'invention est de fournir composition comprenant un extrait sec élevé allié à un

Un autre moyen pour améliorer l'effet volumateur est d'augmenter l'adhésivité de la composition sur les fibres pour favoriser l'accroche
5 lors de son application sur les fibres kératiniques. Pour cela, il est utilisé des additifs dits collants (« tackifiants ») mais qui ne peuvent être incorporés à fort taux pour des raisons de faisabilité (rendent compacts la composition) et de cosméticité (trop
10 collants à l'application) limitant encore l'augmentation de l'extrait sec en solides et donc l'effet volumateur.

C'est généralement le cas des mascaras dits
15 volumateurs ou épaississants ou chargeants qui sont difficiles à appliquer et présente un résultat maquillage hétérogène.

Il n'est donc pas possible avec les moyens
20 connus aujourd'hui d'obtenir une composition de maquillage des yeux alliant un fort extrait sec en solides et un pouvoir adhésif satisfaisant pour des raisons de faisabilité et de qualités cosmétiques.

Il existe donc un besoin pour une
25 composition cosmétique de maquillage des fibres kératiniques, qui présente un bon effet de charge, tout en présentant d'excellentes propriétés d'application sur les fibres kératiniques, notamment les cils.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

30 Le but de l'invention est de fournir composition comprenant un extrait sec élevé allié à un

1

•

10

15

20

25

30

pouvoir adhésif optimal afin d'améliorer l'effet volumateur tout en conservant une bonne facilité d'application.

5 L'invention a ainsi pour objet des compositions de maquillage des fibres kératiniques, présentant :

- une teneur en solides définie par un extrait sec en solides supérieure à 45% du poids total
10 de la composition ; et

- un profil adhésif $\leq 2,5$, ledit profil adhésif représentant le rapport entre le pouvoir adhésif à T_0 (noté PA_{T_0} , T_0 correspondant au moment de l'application de la composition) et le pouvoir adhésif
15 au moment où 20% de ladite composition est évaporé (noté $PA_{20\%}$).

Avantageusement, une telle composition comporte une teneur en solides supérieure à 46%, de préférence supérieure à 47%, encore plus
20 préférentiellement supérieure à 48% ou mieux encore supérieure à 50%. Notamment, cette teneur en solides est avantageusement inférieure ou égale à 85%, de préférence inférieure ou égale à 75%, mieux inférieure à 65%.

25 Plus l'extrait sec en solides est élevé, plus l'effet épaississant est important.

Avantageusement, une telle composition comporte un profil adhésif de 0,05 à 2,5, de préférence, de 0,1 à 2,2, mieux de 0,2 à 2, encore
30 mieux de 0,3 à 1,8, encore préférentiellement de 0,5 à 1,8 et encore plus préférentiellement de 1 à 1,8.

Une telle composition, présentant les caractéristiques précitées, peut être obtenue avantageusement par une composition comprenant au moins
5 une phase grasse comprenant au moins un agent structurant particulier de ladite phase présentant des propriétés de collant et de dureté définis.

De tels agents structurants présentent l'avantage de pouvoir être incorporés à des teneurs
10 très élevées pouvant aller jusqu'à 50% en poids de la composition sans augmenter de façon importante la consistance.

Il est donc possible d'incorporer ces agents structurants en partie ou totalité de la phase
15 grasse sans augmenter fortement la consistance et donc d'atteindre des teneurs globales en solides beaucoup plus importantes que l'art antérieur avec un pouvoir adhésif optimal.

En effet, grâce à ces agents structurants,
20 il est possible de moduler facilement le pouvoir adhésif puisque celui-ci doit être important au moment de l'application pour une bonne accroche sur les fibres kératiniques mais ne doit pas non plus rendre le dépôt trop collant au cours du séchage afin de conserver une
25 application facile.

L'avantage réside donc sur le fait qu'il est possible d'atteindre une forte teneur globale en solides de la composition finale (> 45%) allié à un pouvoir adhésif contrôlé qui permet un maquillage
30 rapide et volumateur des cils.

Une telle composition, présentant les caractéristiques précitées, peut être obtenue avantageusement par une composition comprenant au moins
5 une phase grasse comprenant au moins un agent structurant particulier de ladite phase présentant des propriétés de collant et de dureté définis.

De tels agents structurants présentent l'avantage de pouvoir être incorporés à des teneurs
10 très élevées pouvant aller jusqu'à 50% en poids de la composition sans augmenter de façon importante la consistance.

Il est donc possible d'incorporer ces agents structurants en partie ou totalité de la phase
15 grasse sans augmenter fortement la consistance et donc d'atteindre des teneurs globales en solides beaucoup plus importantes que l'art antérieur avec un pouvoir adhésif optimal.

En effet, grâce à ces agents structurants,
20 il est possible de moduler facilement le pouvoir adhésif puisque celui-ci doit être important au moment de l'application pour une bonne accroche sur les fibres kératiniques mais ne doit pas non plus rendre le dépôt trop collant au cours du séchage afin de conserver une
25 application facile.

L'avantage réside donc sur le fait qu'il est possible d'atteindre une forte teneur globale en solides de la composition finale (> 45%) allié à un pouvoir adhésif contrôlé qui permet un maquillage
30 rapide et volumateur des cils.

Un autre avantage est que l'utilisation de ce type d'agents permet également d'obtenir des compositions de consistance classique d'application facile et formant un dépôt homogène sur les fibres
5 kératiniques.

Un tel agent structurant peut être choisi parmi les cires collantes, les associations d'un composé particulier et d'au moins une huile et les mélanges de ceux-ci.

10 Lorsque l'un au moins des agents structurants est une cire collante, celle-ci présente avantageusement les caractéristiques suivantes :

- un collant $\geq 0,7$ N.s, notamment allant de 0,7 à 30 N.s ; de préférence ≥ 1 N.s, notamment allant
15 de 1 à 20 N.s ; ou mieux encore ≥ 2 N.s, notamment allant de 2 à 10 N.s ; et préférentiellement de 2 à 5 N.s.

- une dureté $\leq 3,5$ MPa, de préférence allant de 0,01 à 3,5 MPa, encore plus
20 préférentiellement de 0,05 à 3 MPa et mieux encore de 0,1 à 2,5 MPa.

Selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « cire » un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et
25 pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.

30 En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux

Un autre avantage est que l'utilisation de ce type d'agents permet également d'obtenir des compositions de consistance classique d'application facile et formant un dépôt homogène sur les fibres
5 kératiniques.

Un tel agent structurant peut être choisi parmi les cires collantes, les associations d'un composé particulier et d'au moins une huile et les mélanges de ceux-ci.

10 Lorsque l'un au moins des agents structurants est une cire collante, celle-ci présente avantageusement les caractéristiques suivantes :

- un collant $\geq 0,7$ N.s, notamment allant de 0,7 à 30 N.s ; de préférence ≥ 1 N.s, notamment allant
15 de 1 à 20 N.s ; ou mieux encore ≥ 2 N.s, notamment allant de 2 à 10 N.s ; et préférentiellement de 2 à 5 N.s.

- une dureté $\leq 3,5$ MPa, de préférence allant de 0,01 à 3,5 MPa, encore plus
20 préférentiellement de 0,05 à 3 MPa et mieux encore de 0,1 à 2,5 MPa.

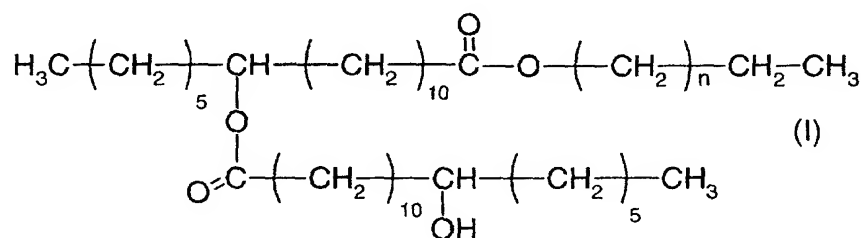
Selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « cire » un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et
25 pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.

30 En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux

huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du
5 mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu
10 sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

Comme cire collante, on peut utiliser un
15 (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), en particulier un 12-(12'hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, de formule (I) :



20

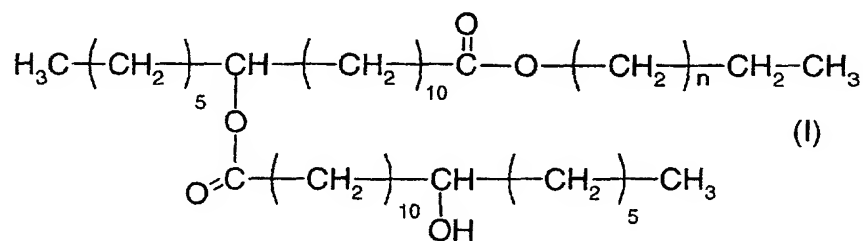
dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

Une telle cire est notamment vendue sous
25 les dénominations « KESTER WAX K 82 P » et « KESTER WAX K 80 P » par la société KOSTER KEUNEN.

huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), en particulier un 12-(12'hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, de formule (I) :



dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « KESTER WAX K 82 P » et « KESTER WAX K 80 P » par la société KOSTER KEUNEN.

L'agent structurant ou les agents structurants peut (peuvent) être choisis parmi les associations d'un composé particulier avec au moins une huile. Le composé particulier peut être choisi parmi
5 les polymères semi-cristallins ; les agents rhéologiques de phase grasse tels que les polymères de type polyamide, les silices hydrophobes ; et leurs mélanges.

10 Cet agent structurant, selon l'invention, constitué par l'association d'un composé particulier et d'au moins une huile, présente avantageusement les caractéristiques suivantes :

- un collant $\geq 0,1$ N.s, notamment de 0,1 à
15 30 N.s , de préférence $\geq 0,5$ N.s, notamment de 0,5 N.s à 20 N.s, mieux $\geq 0,8$ N .s notamment de 0,8 à 10 N.s, et encore mieux ≥ 1 , notamment entre 1 et 5 ;

- une dureté ≤ 30 MPa, notamment de 0,01 à 30 MPa, de préférence de 0,05 à 25 MPa, mieux de 0,1 à
20 20 MPa.

On précise que, selon l'invention, dans le cas des associations susmentionnées, on entend par « huile », un corps gras liquide à température
25 ambiante.

L'huile peut être choisie parmi toutes les huiles physiologiquement acceptables et, en particulier cosmétiquement acceptables, notamment parmi les huiles
30 minérales, animales, végétales, synthétiques, en particulier les huiles hydrocarbonées, siliconées,

L'agent structurant ou les agents structurants peut (peuvent) être choisis parmi les associations d'un composé particulier avec au moins une huile. Le composé particulier peut être choisi parmi
5 les polymères semi-cristallins ; les agents rhéologiques de phase grasse tels que les polymères de type polyamide, les silices hydrophobes ; et leurs mélanges.

10 Cet agent structurant, selon l'invention, constitué par l'association d'un composé particulier et d'au moins une huile, présente avantageusement les caractéristiques suivantes :

- un collant $\geq 0,1$ N.s, notamment de 0,1 à
15 30 N.s , de préférence $\geq 0,5$ N.s, notamment de 0,5 N.s à 20 N.s, mieux $\geq 0,8$ N .s notamment de 0,8 à 10 N.s, et encore mieux ≥ 1 , notamment entre 1 et 5 ;

- une dureté ≤ 30 MPa, notamment de 0,01 à 30 MPa, de préférence de 0,05 à 25 MPa, mieux de 0,1 à
20 20 MPa.

On précise que, selon l'invention, dans le cas des associations susmentionnées, on entend par « huile », un corps gras liquide à température
25 ambiante.

L'huile peut être choisie parmi toutes les huiles physiologiquement acceptables et, en particulier cosmétiquement acceptables, notamment parmi les huiles
30 minérales, animales, végétales, synthétiques, en particulier les huiles hydrocarbonées, siliconées,

et/ou fluorées volatiles ou non volatiles et leurs mélanges.

Généralement, l'huile présente une viscosité de 0,5 à 100 000 cps, de préférence de 50 à 50 000 cps, et de préférence encore de 100 à 30 000 cps.

Plus précisément, par « huile hydrocarbonée », on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. A titre d'exemple d'huile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 24 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, de beurre de karité ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les

et/ou fluorées volatiles ou non volatiles et leurs mélanges.

Généralement, l'huile présente une viscosité de 0,5 à 100 000 cps, de préférence de 50 à 50 000 cps, et de préférence encore de 100 à 30 000 cps.

Plus précisément, par « huile hydrocarbonée », on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. A titre d'exemple d'huile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ;

- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 24 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, de beurre de karité ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les

polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam ;

- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule
5 R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone avec $R_1 + R_2 \geq 10$ comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate
10 d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le tridecyl trimellitate ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy
15 stéarate, l'hydroxy stéarate d'octyl dodécyle, le diisostéaryl malate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentyl glycol, le
20 diisononanoate de diéthylène glycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétra-isostéarate de pentaérythrytle ;

- des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol,
25 le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

- les huiles fluorées éventuellement partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;

- les huiles siliconées comme les
30 polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques ; les polydiméthylsiloxanes

polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam ;

- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule
5 R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone avec $R_1 + R_2 \geq 10$ comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate
10 d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le tridecyl trimellitate ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy
15 stéarate, l'hydroxy stéarate d'octyl dodécyle, le diisostéaryl malate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentyl glycol, le
20 diisononanoate de diéthylène glycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétra-isostéarate de pentaérythrytle ;

- des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol,
25 le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

- les huiles fluorées éventuellement partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;

- les huiles siliconées comme les
30 polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques ; les polydiméthylsiloxanes

comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates,

- leurs mélanges.

10

De préférence, l'huile a une masse moléculaire supérieure ou égale à 250 g/mol, notamment de 250 à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 300g/mol, notamment de 300 à 8000 g/mol et mieux, supérieure ou égale à 400 g/mol, notamment de 400 à 5000 g/mol. Cette huile peut être choisie parmi :

- les polybutylènes tels que l'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=965 g/mol), l'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), l'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO ;

- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société AMOCO (M =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MM=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol) ;

- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisé ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,

- les esters tels que :

comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates,

5 - leurs mélanges.

10

De préférence, l'huile a une masse moléculaire supérieure ou égale à 250 g/mol, notamment de 250 à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 300g/mol, notamment de 300 à 8000 g/mol et mieux, supérieure ou égale à 400 g/mol, notamment de 400 à 5000 g/mol. Cette huile peut être choisie parmi :

15

- les polybutylènes tels que l'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=965 g/mol), l'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), l'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol)

20 commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO ;

- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société AMOCO (M =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL

25 (MM=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol) ;

- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisé ou fabriqués

30 par la société MOBIL CHEMICALS,

- les esters tels que :

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 30 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MM=697,05 g/mol),
- 5 - les esters hydroxylés tels que le malate de diisostéaryle (MM= 639 g/mol),
- les esters aromatiques tels que le tridecyl trimellitate (MM=757,19 g/mol),
- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C24-C28 tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisocétyle (MM= 865 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891,51 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202,02 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),
- 15 .
- 20 - les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol),
et leurs mélanges.

On précise que, selon l'invention, dans le cas des associations susmentionnées, on entend par polymère des composés comportant au moins 2 motifs, de préférence au moins 3 motifs et plus spécifiquement au moins 10 motifs de répétition. Par "polymère semi-cristallin", on entend selon l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, une chaîne

25

30

pendante cristallisable ou séquence cristallisable dans

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 30 à 70 comme le tétrapélarionate de pentaérythrityle (MM=697,05 g/mol),
- 5 - les esters hydroxylés tels que le malate de diisostéaryle (MM= 639 g/mol),
- les esters aromatiques tels que le tridecyl trimellitate (MM=757,19 g/mol),
- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en
10 C24-C28 tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisocétyle (MM= 865 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891,51 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de
15 glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202,02 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),
- 20 - les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol),
et leurs mélanges.

On précise que, selon l'invention, dans le
25 cas des associations susmentionnées, on entend par polymère des composés comportant au moins 2 motifs, de préférence au moins 3 motifs et plus spécifiquement au moins 10 motifs de répétition. Par "polymère semi-cristallin", on entend selon l'invention, des polymères
30 comportant une partie cristallisable, une chaîne pendante cristallisable ou séquence cristallisable dans

le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie
5 cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc,
10 tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique
15 différente de la ou des séquences amorphes.

Le polymère semi-cristallin selon l'invention a une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C (notamment allant de 30 °C à 80 °C), de
20 préférence allant de 30 °C à 60 °C. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à
25 l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention
30 présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie
5 cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc,
10 tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique
15 différente de la ou des séquences amorphes.

Le polymère semi-cristallin selon l'invention a une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C (notamment allant de 30 °C à 80 °C), de
20 préférence allant de 30 °C à 60 °C. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à
25 l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention
30 présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

10

Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère. Avantageusement, la "chaîne pendante cristallisable" peut être chaîne comportant au moins 6 atomes de carbone.

De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

10

Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère. Avantageusement, la "chaîne pendante cristallisable" peut être chaîne comportant au moins 6 atomes de carbone.

De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par

30

polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

5

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon générale, les motifs
10 (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

15

Selon l'invention, le polymère semi-cristallin à bas point de fusion et le polymère semi-cristallin à haut point de fusion sont choisis parmi les copolymères séquencés comportant au moins une
20 séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

25

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.

polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

5

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon générale, les motifs
10 (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

15

Selon l'invention, le polymère semi-cristallin à bas point de fusion et le polymère semi-cristallin à haut point de fusion sont choisis parmi les copolymères séquencés comportant au moins une
20 séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

25

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.

- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,

5 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,

10 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333, et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont
15 hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

On peut citer en particulier ceux définis
20 dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100% en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

25 Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

Ils peuvent résulter :

30 - de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une

- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,

5 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,

10 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,

et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont
15 hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

On peut citer en particulier ceux définis
20 dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100% en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

25 Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

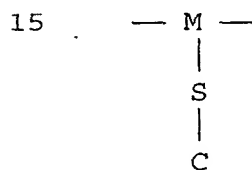
Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment
30 radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une

polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.

- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide
5 carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

10 D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



20

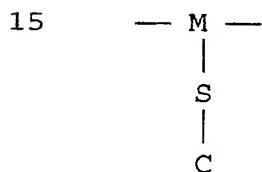
avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

25 Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(CH_2)_n$ ou $(CH_2CH_2O)_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier
30 allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.

- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide
5 carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

10 D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

25 Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier
30 allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyles en C₁₄-C₂₄. Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyles fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle

Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyles en C₁₄-C₂₄. Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyles fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfines en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle

comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

5 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

10 Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50% de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

15 α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

30

comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

5 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

10 Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50% de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

15 α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un
20 (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un
25 monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

30

. Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou
5 styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle», on entend au sens au sens de
10 l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès, et mieux en C₁₄ à C₂₄.

β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition
15 que le "Y polaire" défini ci-dessus.

De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou
20 d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou
25 l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

Ces polymères sont notamment des
30 copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences

. Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou
5 styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle», on entend au sens au sens de
10 l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès, et mieux en C₁₄ à C₂₄.

β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition
15 que le "Y polaire" défini ci-dessus.

De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou
20 d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou
25 l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

Ces polymères sont notamment des
30 copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences

de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés
5 définis dans le brevet US-A-5 156 911 ;

- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

. cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène,
10 norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2),
5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène,
5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène,
5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène,
5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène,
15 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène,
dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou
20 leurs mélanges,

. et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la
25 copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} et encore mieux en C_4 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

30 - Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence

de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés
5 définis dans le brevet US-A-5 156 911 ;

- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

. cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène,
10 norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2),
5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène,
5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène,
5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène,
5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène,
15 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène,
dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou
20 leurs mélanges,

. et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la
25 copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} et encore mieux en C_4 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

30 - Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence

cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés
 5 sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables
 10 et une des séquences amorphes suivantes :

. Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

15 . Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

20 Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe distinctes, on peut citer :

25 α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, Macromolécules, 32, 3727-3734 (1999).

30 β) les copolymères séquencés poly(butylènetéréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés

cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés
5 sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables
10 et une des séquences amorphes suivantes :

. Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

15 . Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

20 Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe distinctes, on peut citer :

25 α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, Macromolécules, 32, 3727-3734 (1999).

30 β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés

séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., Polymer Bulletin, 34, 117-123 (1995).

5 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., Macromolecules, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer
10 aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., Macromolécules, 30, 1053-1068 (1997).

 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général
15 "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, Advances in Polymer Science, vol 148, 113-137 (1999).

Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non
20 réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère
25 multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires
30 entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du

séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., Polymer Bulletin, 34, 117-123 (1995).

5 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., Macromolecules, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer
10 aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., Macromolécules, 30, 1053-1068 (1997).

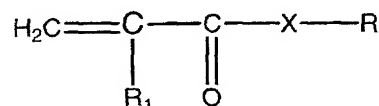
 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général
15 "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, Advances in Polymer Science, vol 148, 113-137 (1999).

 Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non
20 réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère
25 multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires
30 entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du

polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

5 De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

Selon un mode particulier de réalisation de
10 l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N
15 alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alphaoléfinés en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec
20 un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ éventuellement fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :

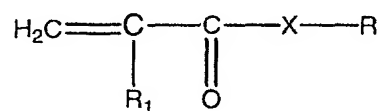


25 dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré.

polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

5 De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

Selon un mode particulier de réalisation de
 10 l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N
 15 alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alphaoléfines en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec
 20 un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ éventuellement fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :



25

dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré.

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₂.

A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment : ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ et plus particulièrement de la copolymérisation :

- . d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et d'isodécy lacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,
- . d'acide acrylique et de pentadécy lacrylate dans un rapport pondéral 1/19,
- . d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral 2,5/76,5/20,
- . d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C_{14} à C_{22} .

A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante ($25^{\circ}C$). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment : ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement $-COOH$, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C_5 à C_{16} et plus particulièrement de la copolymérisation :

. d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et d'isodécy lacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,

. d'acide acrylique et de pentadécy lacrylate dans un rapport pondéral 1/19,

. d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral 2,5/76,5/20,

. d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,

. d'acide acrylique et de octadécylméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5 ,

. d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

On peut aussi utiliser la structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristalisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

. d'acide acrylique et de octadécylméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5 ,

. d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

On peut aussi utiliser le structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

15

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

25

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

30

De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement
5 carboxylique.

Avantageusement, l'association d'un polymère semi-cristallin avec au moins une huile présentera un collant de 1 à 5 N.s et une dureté de 0,1 à 20 MPa.

10 Les autres associations susmentionnées peuvent comprendre l'association d'un agent rhéologique avec au moins une huile.

Cet agent rhéologique est capable d'épaissir et/ou gélifier la phase huile. Il peut être
15 présent en une quantité efficace pour augmenter la viscosité de cette phase, notamment jusqu'à l'obtention d'un gel solide, à savoir un produit ne s'écoulant pas sous son propre poids.

Cet agent rhéologique est avantageusement
20 choisi parmi les gélifiants lipophiles, les organogélateurs et leurs mélanges.

Le gélifiant lipophile peut être organique ou minéral, polymérique ou moléculaire.

25 Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du
30 chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la

De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement
5 carboxylique.

Avantageusement, l'association d'un polymère semi-cristallin avec au moins une huile présentera un collant de 1 à 5 N.s et une dureté de 0,1 à 20 MPa.

10 Les autres associations susmentionnées peuvent comprendre l'association d'un agent rhéologique avec au moins une huile.

Cet agent rhéologique est capable d'épaissir et/ou gélifier la phase huile. Il peut être
15 présent en une quantité efficace pour augmenter la viscosité de cette phase, notamment jusqu'à l'obtention d'un gel solide, à savoir un produit ne s'écoulant pas sous son propre poids.

Cet agent rhéologique est avantageusement
20 choisi parmi les gélifiants lipophiles, les organogélateurs et leurs mélanges.

Le gélifiant lipophile peut être organique ou minéral, polymérique ou moléculaire.

25 Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du
30 chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la

taille des particules est inférieure à 1 μm . Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530[®]" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxyl ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthyldichlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972[®]", "AEROSIL R974[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610[®]", "CAB-O-SIL TS-720[®]" par la société Cabot.

La silice pyrogénée hydrophobe présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

taille des particules est inférieure à 1 μm . Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530[®]" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxyl ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972[®]", "AEROSIL R974[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610[®]", "CAB-O-SIL TS-720[®]" par la société Cabot.

La silice pyrogénée hydrophobe présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les noms KSG6, KSG16, KSG18 de Shin-Etsu, Trefil E-505C ou Trefil E-506C de Dow-Corning, Gransil SR-CYC, SR DMF10, SR-DC556, SR 5CYC gel, SR DMF 10 gel, SR DC 556 gel de Grant Industries, SF 1204 et JK 113 de General Electric ; l'éthylcellulose comme celles vendues sous le nom d'Ethocel par Dow Chemical ; les polyamides tels que les copolymères d'un diacide en C_{36} condensé sur l'éthylène diamine de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000 tels que les composés commercialisés par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100, les gommés notamment siliconées comme les PDMS ayant une viscosité $> 100\ 000$ centistokes, les galactommananes comportant de un à six et mieux de deux à quatre groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C_1 à C_6 et mieux en C_1 à C_3 et leurs mélanges.

Comme gélifiant lipophile préféré, on utilise des gélifiants organique moléculaires non polymériques, également appelés organogélateurs, qui sont des composés dont les molécules sont capables d'établir entre elles des interactions physiques conduisant à une auto-agrégation des molécules avec formation d'un réseau supra-moléculaire 3D qui est

Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les noms KSG6, KSG16, KSG18 de Shin-Etsu, Trefil E-505C ou Trefil E-506C de Dow-Corning, Gransil SR-CYC, SR DMF10, SR-DC556, SR 5CYC gel, SR DMF 10 gel, SR DC 556 gel de Grant Industries, SF 1204 et JK 113 de General Electric ;
10 l'éthylcellulose comme celles vendues sous le nom d'Ethocel par Dow Chemical ; les polyamides tels que les copolymères d'un diacide en C_{36} condensé sur l'éthylène diamine de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000 tels que les composés commercialisés par la société Arizona Chemical sous les
15 noms Uniclear 80 et Uniclear 100, les gommés notamment siliconées comme les PDMS ayant une viscosité $> 100\ 000$ centistokes, les galactommananes comportant de un à six et mieux de deux à quatre groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme
20 la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C_1 à C_6 et mieux en C_1 à C_3 et leurs mélanges.

Comme gélifiant lipophile préféré, on
25 utilise des gélifiants organique moléculaires non polymériques, également appelés organogélateurs, qui sont des composés dont les molécules sont capables d'établir entre elles des interactions physiques conduisant à une auto-agrégation des molécules avec
30 formation d'un réseau supra-moléculaire 3D qui est

responsable de la gélification de la phase grasse liquide.

Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à
5 température ambiante (25° C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

10 Le réseau supra-moléculaire peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (dues aux empilements ou agrégations de molécules d'organogélateur), immobilisant les molécules de la phase grasse liquide.

15 L'aptitude à former ce réseau de fibrilles, et donc à gélifier, dépend de la nature (ou classe chimique) de l'organogélateur, de la nature des substituants portés par ses molécules pour une classe chimique donnée et de la nature de la phase grasse
20 liquide.

Les interactions physiques sont diverses mais excluent la co-cristallisation. Ces interactions physiques sont en particulier des interactions du type interactions hydrogènes auto-complémentaires,
25 interactions π entre cycles insaturés, interactions dipolaires, liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques et leurs associations. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs types d'interactions physiques avec une
30 molécule voisine. Aussi, avantageusement, les molécules des organogélateurs selon l'invention comportent au moins un groupement capable d'établir des liaisons

responsable de la gélification de la phase grasse liquide.

Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à
5 température ambiante (25° C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

10 Le réseau supra-moléculaire peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (dues aux empilements ou agrégations de molécules d'organogélateur), immobilisant les molécules de la phase grasse liquide.

15 L'aptitude à former ce réseau de fibrilles, et donc à gélifier, dépend de la nature (ou classe chimique) de l'organogélateur, de la nature des substituants portés par ses molécules pour une classe chimique donnée et de la nature de la phase grasse
20 liquide.

Les interactions physiques sont diverses mais excluent la co-cristallisation. Ces interactions physiques sont en particulier des interactions du type interactions hydrogènes auto-complémentaires,
25 interactions π entre cycles insaturés, interactions dipolaires, liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques et leurs associations. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs types d'interactions physiques avec une
30 molécule voisine. Aussi, avantageusement, les molécules des organogélateurs selon l'invention comportent au moins un groupement capable d'établir des liaisons

hydrogènes et mieux au moins deux groupements capables d'établir des liaisons hydrogène, au moins un cycle aromatique et mieux aux moins deux cycles aromatiques, au moins une ou plusieurs liaisons à insaturation éthylénique et/ou au moins un ou plusieurs carbones asymétriques. De préférence, les groupements capables de faire des liaisons hydrogènes sont choisis parmi les groupements hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, urée, benzyle et leurs associations.

Le ou les organogélateurs selon l'invention sont solubles dans la phase grasse liquide après chauffage jusqu'à obtention d'une phase liquide homogène transparente. Ils peuvent être solides ou liquides à température ambiante et pression atmosphérique.

Le ou les organogélateurs moléculaires utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment ceux décrits dans le document "Specialist Surfactants", édité par D. Robb de 1997, p.209-263, chapitre 8 de P. Terech, les demandes européennes EP-A-1068854 et EP-A-1086945 ou encore dans la demande WO-A-02/47031.

On peut notamment citer parmi ces organogélateurs, les amides d'acides carboxyliques en particulier les acides tri-carboxyliques comme les cyclohexanetricarboxamides (voir la demande de brevet européen EP-A-1068854), les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de

hydrogènes et mieux au moins deux groupements capables d'établir des liaisons hydrogène, au moins un cycle aromatique et mieux aux moins deux cycles aromatiques, au moins une ou plusieurs liaisons à insaturation
5 éthylénique et/ou au moins un ou plusieurs carbones asymétriques. De préférence, les groupements capables de faire des liaisons hydrogènes sont choisis parmi les groupements hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, urée, benzyle et leurs
10 associations.

Le ou les organogélateurs selon l'invention sont solubles dans la phase grasse liquide après chauffage jusqu'à obtention d'une phase liquide
15 homogène transparente. Ils peuvent être solides ou liquides à température ambiante et pression atmosphérique.

Le ou les organogélateurs moléculaires
20 utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment ceux décrits dans le document "Specialist Surfactants", édité par D. Robb de 1997, p.209-263, chapitre 8 de P. Terech, les demandes européennes EP-A-1068854 et EP-A-1086945 ou encore dans la demande WO-A-
25 02/47031.

On peut notamment citer parmi ces organogélateurs, les amides d'acides carboxyliques en particulier les acides tri-carboxyliques comme les
30 cyclohexanetricarboxamides (voir la demande de brevet européen EP-A-1068854), les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de

carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, lesdites chaînes étant non substituées ou substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro (voir la demande EP-A-1086945) et
5 notamment les diamides résultant de la réaction du diaminocyclohexane, en particulier du diaminocyclohexane sous forme trans, et d'un chlorure d'acide comme par exemple le N,N'-bis (dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane, les amides de N-acylamino acides
10 comme les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec des amines comportant de 1 à 22 atomes de carbone, comme par exemple ceux décrits dans le document WO-93/23008 et notamment les amides de l'acide N-acylglutamique où le groupe acyle représente
15 une chaîne alkyle en C₈ à C₂₂ tels que le dibutylamide de l'acide N-Lauroyl-L-glutamique, fabriqué ou commercialisé par la société Ajinomoto sous la dénomination GP-1 et leurs mélanges.

20 Les compositions peuvent contenir de 10 à 60% d'agent structurant compris dans la phase grasse. De préférence, la composition contient de 15 à 50% en poids, mieux de 20 à 40% d'agent structurant, ce qui permet d'atteindre des teneurs globales en solides dans
25 la composition supérieure à 45%, de préférence supérieure à 46%, mieux supérieure à 47%, encore mieux supérieure à 48%, voire supérieure à 50%.

Un exemple d'un agent structurant de type
30 « cire collante » correspondant à l'invention est le
suivant :

carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, lesdites chaînes étant non substituées ou substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro (voir la demande EP-A-1086945) et
5 notamment les diamides résultant de la réaction du diaminocyclohexane, en particulier du diaminocyclohexane sous forme trans, et d'un chlorure d'acide comme par exemple le N,N'-bis (dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane, les amides de N-acylamino acides
10 comme les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec des amines comportant de 1 à 22 atomes de carbone, comme par exemple ceux décrits dans le document WO-93/23008 et notamment les amides de l'acide N-acylglutamique où le groupe acyle représente
15 une chaîne alkyle en C₈ à C₂₂ tels que le dibutylamide de l'acide N-Lauroyl-L-glutamique, fabriqué ou commercialisé par la société Ajinomoto sous la dénomination GP-1 et leurs mélanges.

20 Les compositions peuvent contenir de 10 à 60% d'agent structurant compris dans la phase grasse. De préférence, la composition contient de 15 à 50% en poids, mieux de 20 à 40% d'agent structurant, ce qui permet d'atteindre des teneurs globales en solides dans
25 la composition supérieure à 45%, de préférence supérieure à 46%, mieux supérieure à 47%, encore mieux supérieure à 48%, voire supérieure à 50%.

Un exemple d'un agent structurant de type
30 « cire collante » correspondant à l'invention est le
suivant :

Nom commercial : Kester wax K82P et Kester wax K 80P de
chez Koster Keunen

Collant = 3,38 N.s

Dureté = 0,96 Mpa

5

Un exemple d'un agent structurant
correspondant à l'invention constitué d'un polymère
semi-cristallin associé à une huile est le suivant :

Phase grasse = mélange polybutène(1) / copolymère
10 acrylate de stéaryle N-vinyl pyrrolidone(2) (40/60) de
point de fusion de 56°C.

(1) : Indopol H 100 de la société AMOCHO.

(2) : Polymère basique de point de fusion de 56°C
15 préparé selon le mode opératoire suivant.

Dans un réacteur d'1l muni d'une agitation
centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un
thermomètre, on introduit 120 g de cyclohexane que l'on
20 chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A
80°C, on introduit en 2h le mélange C₁ suivant :
40 g de cyclohexane + 4 g de Triganox 141 [2,5 bis (2-
éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].
30 min après le début de la coulée du mélange C₁, on
25 introduit en 1h30 le mélange C₂ constitué de :
190 g d'acrylate de stéaryle + 10 g de N-vinyl
pyrrolidone + 400 g de cyclohexane.

A la fin des deux coulées, on laisse agir
3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression
30 atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans
le milieu réactionnel.

Nom commercial : Kester wax K82P et Kester wax K 80P de
chez Koster Keunen

Collant = 3,38 N.s

Dureté = 0,96 Mpa

5

Un exemple d'un agent structurant
correspondant à l'invention constitué d'un polymère
semi-cristallin associé à une huile est le suivant :

Phase grasse = mélange polybutène(1) / copolymère
10 acrylate de stéaryle N-vinyl pyrrolidone(2) (40/60) de
point de fusion de 56°C.

(1) : Indopol H 100 de la société AMOCHO.

(2) : Polymère basique de point de fusion de 56°C
15 préparé selon le mode opératoire suivant.

Dans un réacteur d'1l muni d'une agitation
centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un
thermomètre, on introduit 120 g de cyclohexane que l'on
20 chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A
80°C, on introduit en 2h le mélange C₁ suivant :
40 g de cyclohexane + 4 g de Triganox 141 [2,5 bis (2-
éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].
30 min après le début de la coulée du mélange C₁, on
25 introduit en 1h30 le mélange C₂ constitué de :
190 g d'acrylate de stéaryle + 10 g de N-vinyl
pyrrolidone + 400 g de cyclohexane.

A la fin des deux coulées, on laisse agir
3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression
30 atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans
le milieu réactionnel.

On obtient alors le polymère à 100 % en poids en matière active.

Sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 38 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa
5 température de fusion pF est de 56°C, mesurée par D.S.C.

Collant = 2,63 N.s

Dureté = 5,84 MPa

10 La composition, selon l'invention, est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une composition de traitement cosmétique, de soin des fibres kératiniques.

15 La composition selon l'invention s'applique plus particulièrement aux cils. De ce fait, la composition de l'invention peut être une composition de revêtements des cils, notamment une composition de maquillage des cils, encore appelé mascara, une
20 composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains ou des faux cils. Plus spécialement, la composition est un mascara.

25 L'invention a trait également à un procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des fibres kératiniques, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition, telle qu'elle est décrite plus haut.

On obtient alors le polymère à 100 % en poids en matière active.

Sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 38 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa température de fusion pF est de 56°C, mesurée par D.S.C.

Collant = 2,63 N.s

Dureté = 5,84 MPa

10 La composition, selon l'invention, est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une composition de traitement cosmétique, de soin des fibres kératiniques.

15 La composition selon l'invention s'applique plus particulièrement aux cils. De ce fait, la composition de l'invention peut être une composition de revêtements des cils, notamment une composition de maquillage des cils, encore appelé mascara, une
20 composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains ou des faux cils. Plus spécialement, la composition est un mascara.

25 L'invention a trait également à un procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des fibres kératiniques, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques de la composition, telle qu'elle est décrite plus haut.

L'invention est également relative à l'utilisation de la composition, telle que décrite plus haut, pour le maquillage des matières ou fibres kératiniques ainsi qu'à l'utilisation de cette composition pour obtenir une application facile et homogène et un maquillage présentent un excellent effet volumateur.

20 La composition peut comprendre de l'eau et
éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s)
hydrophile(s), c'est-à-dire un ou des solvant(s)
organique(s) miscibles à l'eau, comme les alcools et
notamment des monoalcools ayant de 2 à 5 atomes de
25 carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-
propanol, les polyols ayant de 2 à 8 atomes de carbone
comme la glycérine, la diglycérine, le propylène
glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le
sorbitol, le penthylène glycol, les cétones en C₃-C₄,
30 les aldéhydes en C₂-C₄.

L'invention concerne aussi un procédé de revêtement des cils comprenant l'application sur les cils de la composition décrite ci-dessus.

L'invention est également relative à
5 l'utilisation de la composition, telle que décrite plus haut, pour le maquillage des matières ou fibres kératiniques ainsi qu'à l'utilisation de cette composition pour obtenir une application facile et homogène et un maquillage présentent un excellent effet
10 volumateur.

La composition selon l'invention forme un milieu physiologiquement acceptable. Dans la présente demande, on entend par "milieu physiologiquement acceptable", un milieu non toxique compatible avec les
15 fibres kératiniques d'êtres humains, notamment les cils ou les sourcils, comme un milieu cosmétique, le milieu cosmétique pouvant être un milieu cosmétique hydrophile ou lipophile.

La composition peut comprendre de l'eau et
20 éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s) hydrophile(s), c'est-à-dire un ou des solvant(s) organique(s) miscibles à l'eau, comme les alcools et notamment des monoalcools ayant de 2 à 5 atomes de
25 carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, les polyols ayant de 2 à 8 atomes de carbone comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le sorbitol, le penthylène glycol, les cétones en C₃-C₄,
30 les aldéhydes en C₂-C₄.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 % à 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre une cire additionnelle, différente de la cire collante décrite précédemment.

10

La cire additionnelle peut être choisie parmi par exemple parmi la cire d'abeille, les cires de paraffine, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de silicone.

15

Les cires (la cire collante et/ou les cires additionnelles) présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cire-dans-eau.

20

La cire additionnelle peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

25

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à

30

L'eau ou le mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 % à 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre une cire additionnelle, différente de la cire collante décrite précédemment.

La cire additionnelle peut être choisie parmi par exemple parmi la cire d'abeille, les cires de paraffine, l'huile de ricin hydrogénée, les cires de silicone.

Les cires (la cire collante et/ou les cires additionnelles) présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cire-dans-eau.

La cire additionnelle peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à

45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir
5 le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

10 De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou
15 siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

20 Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines
25 oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à
30 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s)

45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir
5 le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

10 De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou
15 siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

20 Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines
25 oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant
30 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s)

comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polyaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour

comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polyaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour

la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

5

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.

15

- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

20

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

25

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

5

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.

15

- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène.

25

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

30

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α, β



Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α, β

-éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus
5 préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates),
10 notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

15 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de
20 cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

25 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

30

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit

-éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus
5 préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates),
10 notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

15 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de
20 cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

25 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

30

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit

perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

5 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide,
10 le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters
15 vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut
20 citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

25

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

30

perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

5 Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide,
10 le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters
15 vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut
20 citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

25 Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

30

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpirrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpirrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit

préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols
5 aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de
préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le
diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-
propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-
butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le
10 glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le
triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus
de manière analogue aux polyesters, par
15 polycondensation de diacides avec des diamines ou des
amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser
l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou
para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut
utiliser la monoéthanolamine.

20 Le polyester peut en outre comprendre au
moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$,
avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion
ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un
25 ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut
utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel
comportant un tel groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique
30 bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel
que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi

préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols
5 aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le
10 glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par
15 polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

20

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un
25 ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique
30 bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi

les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$:

5 l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus

10 particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

Les polymères d'origine naturelle,

15 éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

20 Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la

25 composition. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les

30 kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;



les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$:
5 l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus
10 particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

Les polymères d'origine naturelle,
15 éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

20 Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la
25 composition. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les
30 kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;

- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;

- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :

. les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;

. les alginates et les carraghénanes ;

. les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;

. la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;

. l'acide désoxyribonucléique ;

. les muccopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène



- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;
 - . les muccopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène

peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par
5 "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles,
10 généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

15

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un
20 radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de
25 carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

30

peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par
5 "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles,
10 généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

15

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un
20 radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de
25 carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

30

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le
5 divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut
10 citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de
15 vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de
20 vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de
25 divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de
30 divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le
5 divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut
10 citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de
vinyle/octadécylvinyléther, propionate de
15 vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de
20 vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de
25 divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de
30 divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate

d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on
5 peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

10

De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de
15 diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

20

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids
25 allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer
30 les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C_2-C_{20} , comme le polybutène, les

d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on
5 peut également citer les homopolymères liposolubles, et
en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation
d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone
ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les
radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

10

De tels homopolymères liposolubles peuvent
être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le
polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de
divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de
15 diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le
polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de
lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés
à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de
tétraéthylène glycol.

20

Les copolymères et homopolymères
liposolubles définis précédemment sont connus et
notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils
peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids
25 allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à
200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles
utilisables dans l'invention, on peut également citer
30 les polyalkylènes et notamment les copolymères
d'alcènes en C_2 - C_{20} , comme le polybutène, les

alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la
5 vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate
10 d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut
15 comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

20

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette
25 matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes
30 peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C_1 à C_8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la
5 vinylpyrrolidone et d'alcène en C_2 à C_{40} et mieux en C_3 à C_{20} . A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate
10 d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut
15 comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

20

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette
25 matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes
30 peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de
5 zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à
10 base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de
15 titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés
20 à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C
25 Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique
30 d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel

monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

La composition de l'invention peut
5 comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, et leurs mélanges.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne contient pas de filtre UV (filtre organique ou filtre minéral ; filtre absorbant ou réfléchissant le rayonnement ultra-violet).

15 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne
20 soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement
25 utilisés dans le domaine cosmétique.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

30

monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

La composition de l'invention peut
5 comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, et leurs mélanges.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne contient pas de filtre UV (filtre organique ou filtre minéral ; filtre absorbant ou réfléchissant le rayonnement ultra-violet).

15 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne
20 soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement
25 utilisés dans le domaine cosmétique.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

30

Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de ces exemples, nous allons expliciter les protocoles de mesure des différentes grandeurs permettant de définir la présente invention, à savoir la teneur en
5 extrait sec, la valeur de collant, la dureté et le profil adhésif.

Protocole de mesure du collant

Le collant de la cire est mesuré à 20 °C à
10 l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du
15 temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,5 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile
20 est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force
25 (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force
30 d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

Avant d'entrer plus en détail dans l'exposé de ces exemples, nous allons expliciter les protocoles de mesure des différentes grandeurs permettant de définir la présente invention, à savoir la teneur en
5 extrait sec, la valeur de collant, la dureté et le profil adhésif.

Protocole de mesure du collant

Le collant de la cire est mesuré à 20 °C à
10 l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du
15 temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,5 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile
20 est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force
25 (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force
30 d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

Pour effectuer la mesure du collant de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

10

Protocole de mesure de la dureté

La dureté de la cire est mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un mobile en inox en forme de cylindre d'un diamètre de 2mm, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,1 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 0.3 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 0.3 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,1 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. La dureté correspond à la force de compression maximale mesurée entre la surface du mobile et la cire

30

Pour effectuer la mesure du collant de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

10

Protocole de mesure de la dureté

La dureté de la cire est mesuré à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un mobile en inox en forme de cylindre d'un diamètre de 2mm, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,1 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 0.3 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 0.3 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,1 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. La dureté correspond à la force de compression maximale mesurée entre la surface du mobile et la cire

30

au moment de leur mise en contact. La valeur de cette force est exprimée en MPa.

Pour effectuer la mesure de la dureté de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de la dureté.

Protocole de mesure du profil adhésif

La mesure du profil adhésif se fait à l'aide de l'analyseur de texture sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO sur un échantillon de produit étalé sur plaque de verre sous forme d'un film d'une épaisseur de 300µm.

L'essai consiste à mettre en contact une sonde cylindrique en élastomère de 6mm de diamètre avec le produit.

La sonde est appliquée (vitesse 0.1 mm=m/s) avec une force de 1N sur le produit (pendant 10s) puis elle est retirée (vitesse = 1 mm/s). La force nécessaire pour retirer la sonde est mesurée. Plus le produit est collant plus cette force sera grande.

C'est la mesure du pouvoir adhésif en N.s.

La mesure est réalisée à $T_0(PA_{T_0})$ et à 20% d'évaporation ($PA_{20\%}$). Le profil adhésif est égal à $PA_{20\%}/PA_{T_0}$.

au moment de leur mise en contact. La valeur de cette force est exprimée en MPa.

Pour effectuer la mesure de la dureté de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de la dureté.

Protocole de mesure du profil adhésif

La mesure du profil adhésif se fait à l'aide de l'analyseur de texture sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO sur un échantillon de produit étalé sur plaque de verre sous forme d'un film d'une épaisseur de 300µm.

L'essai consiste à mettre en contact une sonde cylindrique en élastomère de 6mm de diamètre avec le produit.

La sonde est appliquée (vitesse 0.1 mm=m/s) avec une force de 1N sur le produit (pendant 10s) puis elle est retirée (vitesse = 1 mm/s). La force nécessaire pour retirer la sonde est mesurée. Plus le produit est collant plus cette force sera grande.

C'est la mesure du pouvoir adhésif en N.s.

La mesure est réalisée à T_0 (PA_{T_0}) et à 20% d'évaporation ($PA_{20\%}$). Le profil adhésif est égal à $PA_{20\%}/PA_{T_0}$.

Protocole de mesure de la teneur en solides

Consiste en une mesure de l'extrait sec du jus de mascara réalisé sur une balance Mettler Toledo HG 53 (Halogen Moisture Analyzer).

- 5 Un échantillon de mascara (2-3g) est déposé sur une coupelle en aluminium et subit une température de 120°C pendant 60 minutes. La mesure de l'extrait sec correspond au suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps. La teneur finale en solides est donc
- 10 le pourcentage de la masse finale (au bout de 60 min) par rapport à la masse initiale : $ES = (masse\ finale / masse\ initiale) \times 100$.

EXEMPLES

- 15 Plusieurs compositions de mascaras ont été réalisées et caractérisées selon l'invention :

Formulation type émulsion cire /eau :

| | | |
|----|----------------------------------|--------------|
| | Phase grasse | x% |
| 20 | Acide stéarique | 5,82% |
| | Neutralisants | 2,9 % |
| | <u>Oxyde de fer noir</u> | <u>y%</u> |
| | Hydroxyethylcellulose | 0,91% |
| | <u>Gomme arabique</u> | <u>3,45%</u> |
| 25 | Additifs, conservateurs, eau qsp | |

Des données relatives à ces compositions sont regroupées dans le tableau suivant.

Protocole de mesure de la teneur en solides

Consiste en une mesure de l'extrait sec du jus de mascara réalisé sur une balance Mettler Toledo HG 53 (Halogen Moisture Analyzer).

- 5 Un échantillon de mascara (2-3g) est déposé sur une coupelle en aluminium et subit une température de 120°C pendant 60 minutes. La mesure de l'extrait sec correspond au suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps. La teneur finale en solides est donc
- 10 le pourcentage de la masse finale (au bout de 60 min) par rapport à la masse initiale : $ES = (masse\ finale / masse\ initiale) \times 100$.

EXEMPLES

- 15 Plusieurs compositions de mascaras ont été réalisées et caractérisées selon l'invention :

Formulation type émulsion cire /eau :

| | | |
|----|----------------------------------|--------------|
| | Phase grasse | x% |
| 20 | Acide stéarique | 5,82% |
| | Neutralisants | 2,9 % |
| | <u>Oxyde de fer noir</u> | <u>y%</u> |
| | Hydroxyethylcellulose | 0,91% |
| | <u>Gomme arabique</u> | <u>3,45%</u> |
| 25 | Additifs, conservateurs, eau qsp | |

Des données relatives à ces compositions sont regroupées dans le tableau suivant.

| Essai | Teneur en solides (%) | (PA _{T0}) N.s | (PA _{20%}) N.s | PA = (PA _{20%}) / (PA _{T0}) | Indice de consis- tance (Pa) | Type phase grasse | % phase grasse = x | % oxyde de fer noir = y |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|
| N°1 selon invention | 46,6 | 153 | 125 | 0,8 | 536 | Cire collante | 28 | 5,45 |
| N°2 selon invention | 49,6 | 220 | 234 | 1,1 | 505 | Cire collante | 32 | 5,45 |
| N°3 selon invention | 52,4 | 197 | 71 | 0,36 | 953 | Cire collante | 35 | 5,45 |
| N°4 selon invention | 56,8 | 107 | 205 | 1,91 | 490 | Polymère semicris- tallin + huile (décrit ci-dessus) | 35 | 8 |
| Comparatif Effet Faux Cils | 52,7 | 96 | 279 | 2,9 | 1280 | / | / | / |
| Comparatif Volum Express | 39 | 67 | 200 | 2,98 | 2030 | / | / | / |
| Comparatif Intencils | 41,3 | 151 | 137 | 0,9 | 570 | / | / | / |

| Essai | Teneur en solides (%) | (PA _{T0}) N.S | (PA _{20%}) N.S | PA = (PA _{20%}) / (PA _{T0}) | Indice de consistance (Pa) | Type phase grasse | % phase grasse = x | % oxyde de fer noir = y |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|---|----------------------------|--|--------------------|-------------------------|
| N°1 selon invention | 46,6 | 153 | 125 | 0,8 | 536 | Cire collante | 28 | 5,45 |
| N°2 selon invention | 49,6 | 220 | 234 | 1,1 | 505 | Cire collante | 32 | 5,45 |
| N°3 selon invention | 52,4 | 197 | 71 | 0,36 | 953 | Cire collante | 35 | 5,45 |
| N°4 selon invention | 56,8 | 107 | 205 | 1,91 | 490 | Polymère semicristallin + huile (décrit ci-dessus) | 35 | 8 |
| Comparatif Effet Faux Cils | 52,7 | 96 | 279 | 2,9 | 1280 | / | / | / |
| Comparatif Volum Express | 39 | 67 | 200 | 2,98 | 2030 | / | / | / |
| Comparatif Intencils | 41,3 | 151 | 137 | 0,9 | 570 | / | / | / |

Le mascara Volum Express est vendu commercialement sous la marque Maybelline en tant que mascara volumateur.

5

Le mascara Intencils est vendu commercialement sous la marque Lancôme en tant que mascara volumateur.

10

Le mascara Effet Faux Cils est vendu commercialement sous la marque Yves Saint Laurent en tant que mascara volumateur.

Le tableau ci-dessus montre que seules les compositions de l'invention présentent une teneur en solides élevée, voire très élevée, alliée à un profil adhésif optimal.

Elles permettent en effet d'obtenir un maquillage rapide des cils, homogène et présentant un très bon effet volumateur.

Le mascara Volum Express est vendu commercialement sous la marque Maybelline en tant que mascara volumateur.

5

Le mascara Intencils est vendu commercialement sous la marque Lancôme en tant que mascara volumateur.

10 Le mascara Effet Faux Cils est vendu commercialement sous la marque Yves Saint Laurent en tant que mascara volumateur.

15 Le tableau ci-dessus montre que seules les compositions de l'invention présentent une teneur en solides élevée, voire très élevée, alliée à un profil adhésif optimal.

Elles permettent en effet d'obtenir un maquillage rapide des cils, homogène et présentant un
20 très bon effet volumateur.

REVENDEICATIONS

1. Composition de maquillage des fibres
kératiniques présentant :

5 - une teneur en solides définie par un
extrait sec en solides supérieur à 45% du poids total
de la composition ; et

 - un profil adhésif $\leq 2,5$, ledit profil
adhésif étant le rapport entre le pouvoir adhésif à T_0
10 (noté PA_{T_0} , T_0 correspondant au moment de l'application
de la composition) et le pouvoir adhésif au moment où
20 % de ladite composition est évaporé ($PA_{20\%}$).

2. Composition selon la revendication 1,
15 dans laquelle l'extrait sec en solides est supérieure
à 46 % en poids, de préférence supérieur à 47 % en
poids, encore plus préférentiellement supérieur à 48 %
en poids ou mieux encore supérieur à 50 % en poids.

20 3. Composition selon la revendication 1 ou
2, dans laquelle ledit profil adhésif est de 0,05 à
2,5 ; de préférence, de 0,1 à 2,2 ; de préférence
encore de 0,2 à 2 ; mieux de 0,3 à 1,8, encore mieux
de 0,5 à 1,8 et préférentiellement mieux de 1 à 1,8.

25 4. Composition selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, comprenant au moins une phase
grasse comprenant au moins un agent structurant.

30 5. Composition selon la revendication 4,
dans l'agent structurant est choisi parmi les cires

REVENDICATIONS

1. Composition de maquillage des fibres
kératiniques présentant :

5 - une teneur en solides définie par un
extrait sec en solides supérieur à 45% du poids total
de la composition ; et

 - un profil adhésif $\leq 2,5$, ledit profil
adhésif étant le rapport entre le pouvoir adhésif à To
10 (noté PA_{To} , To correspondant au moment de l'application
de la composition) et le pouvoir adhésif au moment où
20 % de ladite composition est évaporé ($PA_{20\%}$).

2. Composition selon la revendication 1,
15 dans laquelle l'extrait sec en solides est supérieure
à 46 % en poids, de préférence supérieur à 47 % en
poids, encore plus préférentiellement supérieur à 48 %
en poids ou mieux encore supérieur à 50 % en poids.

20 3. Composition selon la revendication 1 ou
2, dans laquelle ledit profil adhésif est de 0,05 à
2,5 ; de préférence, de 0,1 à 2,2 ; de préférence
encore de 0,2 à 2 ; mieux de 0,3 à 1,8, encore mieux
de 0,5 à 1,8 et préférentiellement mieux de 1 à 1,8.

25

4. Composition selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, comprenant au moins une phase
grasse comprenant au moins un agent structurant.

30

5. Composition selon la revendication 4,
dans l'agent structurant est choisi parmi les cires

collantes, les associations d'un composé particulier avec au moins une huile et leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle les cires collantes présentent les caractéristiques suivantes:

- un collant $\geq 0,7$ N.s, notamment allant de 0,7 à 30 N.s ; de préférence ≥ 1 N.s, notamment allant de 1 à 20 N.s ; mieux encore ≥ 2 N.s, notamment allant de 2 à 10 N.s ;

- une dureté $\leq 3,5$ MPa, de préférence allant de 0,01 à 3,5 MPa, encore plus préférentiellement de 0,05 à 3 MPa et mieux encore de 0,1 à 2,5 MPa.

7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle ledit agent structurant consiste en l'association d'un composé particulier avec au moins une huile.

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le composé particulier est choisi parmi les polymères semi-cristallins ; les agents rhéologiques de phase grasse tels que les polymères de type polyamide, les silices hydrophobes ; et leurs mélanges.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle l'huile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées, siliconées, et/ou fluorées volatiles et non-volatiles, et leurs mélanges.

collantes, les associations d'un composé particulier avec au moins une huile et leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 5,
5 dans laquelle les cires collantes présentent les caractéristiques suivantes:

- un collant $\geq 0,7$ N.s, notamment allant de 0,7 à 30 N.s ; de préférence ≥ 1 N.s, notamment allant de 1 à 20 N.s ; mieux encore ≥ 2 N.s, notammant
10 allant de 2 à 10 N.s ;

- une dureté $\leq 3,5$ MPa, de préférence allant de 0,01 à 3,5 MPa, encore plus préférentiellement de 0,05 à 3 MPa et mieux encore de 0,1 à 2,5 MPa.

15

7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle ledit agent structurant consiste en l'association d'un composé particulier avec au moins une huile.

20

8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le composé particulier est choisi parmi les polymères semi-cristallins ; les agents rhéologiques de phase grasse tels que les polymères de
25 type polyamide, les silices hydrophobes ; et leurs mélanges.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle l'huile est choisie parmi les huiles
30 hydrocarbonées, siliconées, et/ou fluorées volatiles et non-volatiles, et leurs mélanges.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans laquelle l'huile présente une masse moléculaire supérieure ou égale à 250 g/mol, notamment de 250 à 10000 g/mol, de préférence
5 supérieure ou égale à 300 g/mol, notamment de 300 à 8000 g/mol et mieux, supérieure ou égale à 400 g/mol, notamment de 400 à 5000 g/mol.

11. Composition selon l'une quelconque des
10 revendications 7 à 10, dans laquelle l'association d'un composé particulier avec au moins une huile présente :
- un collant $\geq 0,1$ N.s, notamment allant de 0,1 à 30 N.s ; de préférence $\geq 0,5$ N.s, notamment allant de 0,5 à 20 N.s ; ou mieux encore $\geq 0,8$ N.s, notamment
15 allant de 0,8 à 10 N.s , et encore mieux ≥ 1 , notamment entre 1 et 5 N.s
- une dureté ≤ 30 MPa, notamment allant de 0,01 à 30 MPa, de préférence de 0,05 à 25 MPa, ou encore plus préférentiellement de 0,1 à 20 MPa.

20

12. Composition selon la revendication 8, dans laquelle l'association polymère semi-cristallin avec au moins une huile présente un collant de 1 à 5 N.s et une dureté de 0,1 à 20 Mpa.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, qui comprend de 10 à 60 %, de préférence de 15 à 50 % en poids, de préférence encore de 20 à 40 % d'agent structurant.

30

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans laquelle l'huile présente une masse moléculaire supérieure ou égale à 250 g/mol, notamment de 250 à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 300 g/mol, notamment de 300 à 8000 g/mol et mieux, supérieure ou égale à 400 g/mol, notamment de 400 à 5000 g/mol.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans laquelle l'association d'un composé particulier avec au moins une huile présente :

- un collant $\geq 0,1$ N.s, notamment allant de 0,1 à 30 N.s ; de préférence $\geq 0,5$ N.s, notamment allant de 0,5 à 20 N.s ; ou mieux encore $\geq 0,8$ N.s, notamment allant de 0,8 à 10 N.s , et encore mieux ≥ 1 , notamment entre 1 et 5 N.s
- une dureté ≤ 30 MPa, notamment allant de 0,01 à 30 MPa, de préférence de 0,05 à 25 MPa, ou encore plus préférentiellement de 0,1 à 20 MPa.

12. Composition selon la revendication 8, dans laquelle l'association polymère semi-cristallin avec au moins une huile présente un collant de 1 à 5 N.s et une dureté de 0,1 à 20 Mpa.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, qui comprend de 10 à 60 %, de préférence de 15 à 50 % en poids, de préférence encore de 20 à 40 % d'agent structurant.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une
5 composition de traitement, de soin des fibres kératiniques.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est une composition de
10 revêtement des cils, notamment une composition de maquillage des cils, encore appelé mascara, une composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains
15 ou des faux cils.

16. Composition selon la revendication 16, qui est un mascara.

20 17. Procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des fibres kératiniques comprenant l'application sur les dites fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

25

18. Procédé de revêtement des cils comprenant l'application sur les cils d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est une composition de maquillage, une base de maquillage, une composition dite « top-coat » à appliquer sur un maquillage, ou une
5 composition de traitement, de soin des fibres kératiniques.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est une composition de
10 revêtement des cils, notamment une composition de maquillage des cils, encore appelé mascara, une composition à appliquer sur un maquillage des cils, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils, notamment des cils d'êtres humains
15 ou des faux cils.

16. Composition selon la revendication 16, qui est un mascara.

20 17. Procédé cosmétique de traitement ou de maquillage des fibres kératiniques comprenant l'application sur les dites fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

25

18. Procédé de revêtement des cils comprenant l'application sur les cils d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour le maquillage des fibres kératiniques.

5 20. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour obtenir une application facile et homogène et un maquillage présentant un excellent effet volumateur.

10

19. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour le maquillage des fibres kératiniques.

5 20. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour obtenir une application facile et homogène et un maquillage présentant un excellent effet volumateur.

10

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

| | | | |
|--|----------------------|--------------------------------|---------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | SP 21959/PA | |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 02.11093 DU 06.09.2002 | |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | | |
| COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES PRESENTANT UN EXTRAIT SEC EN SOLIDES ELEVE COMBINE A UN PROFIL ADHESIF PARTICULIER. | | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : | | | |
| L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS | | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). | | | |
| Nom | | DE LA POTERIE | |
| Prénoms | | Valérie | |
| Adresse | Rue | 83, Allée de la Belle Cordière | |
| | Code postal et ville | 77820 | LE CHATELET-EN-BRIE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | DAUBIGE | |
| Prénoms | | Thérèse | |
| Adresse | Rue | 455 Grande Rue | |
| | Code postal et ville | 77480 | MOUSSEAUX-LES-BRAY |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 05 MARS 2003 G. POULIN CPI 990200 | | | |

Docket No.: 230255US

Filing Date: Herewith



22850